

Partial Translation of Japanese Patent Laying-Open No. 50-124881

Specification

5

1. Title of the Invention

Ion Exchange Membrane

2. Scope of Claims for Patent

10

An ion exchange membrane, characterized in that an ion exchange substance is present in resin matrix biaxially oriented on a membrane surface and having a layered porous structure in a direction of thickness.

... (omitted) ...

Japan Patent Office  
Patent Laying-Open Gazette

Patent Laying-Open No. 50-124881  
Date of Laying-Open: October 1, 1975  
International Class(es): B01D 13/04, C08J 5/22, B01D 13/02,  
B29D 7/24

(4 pages in all)

---

Title of the Invention: Ion Exchange Membrane  
Patent Appln. No. 49-032023  
Filing Date: March 20, 1974  
Inventor(s): Takashi SUZUKI  
Motoi KITANO  
Applicant(s): Matsushita Electric Industrial Co., Ltd

(transliterated, therefore the  
spelling might be incorrect)



特許願 (32)

昭和 49 年 3 月 20 日

特許庁長官殿

1 発明の名称

イオン交換膜

2 発明者

住所 大阪府門真市大字門真1006番地  
松下電器産業株式会社内

氏名 鈴木 貴志  
(ほか2名)

3 特許出願人

住所 大阪府門真市大字門真1006番地  
名称 (582) 松下電器産業株式会社  
代表者 松下 正治

4 代理人

〒 571  
住所 大阪府門真市大字門真1006番地  
松下電器産業株式会社内

氏名 (5971) 井理士 中尾 敏男  
(ほか1名)

(連絡先 電話(東京)453-3111 特許部分室)

5 添付書類の目録

- (1) 明細書
- (2) 図面
- (3) 委任状
- (4) 願書副本

特許庁

49.3.20

出願

1 通  
1 通  
1 通  
1 通

① 日本国特許庁

## 公開特許公報

① 特開昭 50-124881

④ 公開日 昭 50. (1975) 10. 1

② 特願昭 49-32023

② 出願日 昭 49. (1974) 3. 20

審査請求 有 (全4頁)

庁内整理番号 6639 4A

7433 4A 6613 37

7433 4A

7433 4A

⑤ 日本分類

13(9)F/3  
13(9)F/31  
13(9)F/32  
13(7)D43  
25(5)K42

⑤ Int. Cl?

B01D 13/04  
C08J 5/22  
B01D 13/02  
B29D 7/24

明 細 書

1. 発明の名称

イオン交換膜

2. 特許請求の範囲

膜面に二軸配向し膜厚方向に層状多孔構造をなす樹脂マトリックス内にイオン交換性物質を存在させたことを特徴とするイオン交換膜。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、安定性および機械強度に優れ、薄膜化可能なイオン交換膜に関する。

合成樹脂マトリックス中にイオン交換性物質を微細にして分散させた不均一系イオン交換膜は、イオン交換体自体を膜状に形成して成る均一系イオン交換膜に比べ機械強度が優れているが、まだ実用上充分の強度があるとは言えない。たとえばイオン交換膜が乾燥された場合、イオン交換樹脂の収縮に耐えられず、膜の歪みやクラックを生じ実用不能となる。また、膜の可塑性の面においても、まだ充分とはいえずその取り扱いには細心の注意が必要である。イオン交換膜の膜厚は、電気

抵抗を小さくする目的から言えば可能な限り薄いのが望ましい。しかし、従来のものはその機械強度、および均一性の点から膜厚として少なくとも0.1mmは必要であるとされてきた。

本発明は、以上の各欠点を飛躍的に改善させたイオン交換膜に関する。すなわち、膜面に二軸配向し膜厚方向に層状多孔構造をなす樹脂マトリックス内にイオン交換性物質を存在させたことを特徴とするイオン交換膜に関するもので、このものはたとえば次の方法で製造可能である。

(1) 化学的に安定で延伸可能な合成樹脂、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリオレフィン、ビニリデンなどと、イオン交換体を形成し得るがいまだイオン交換基を導入されていない樹脂(イオン交換体母体)たとえば、ポリスチレン、スチレンブタジエン共重合体などを溶融あるいは溶液ブレンドのいずれのシートに成形し、これを二軸延伸して延伸フィルムとし必要あればイオン交換体母体を架橋させたのち常法により延伸フィルム内のイオン交換母体にイオン交換基

を導入する方法。

(2) 延伸可能な合成樹脂にイオン交換性物質の微粒子を混合したシートを作成し、このシートを二軸延伸する方法。

(3) あらかじめ、膜面に二軸配向し膜厚方向に層状多孔構造を有する樹脂多孔質フィルムを作成しておき、その孔内にイオン交換体母体となる樹脂のモノマーを導入し、ラジカル重合放射線重合などの手段により孔内でイオン交換体母体を形成させ、そのうちイオン交換基を導入する方法。なお、上記多孔質フィルムの製法としては、たとえば、微細な相分離組織を有する樹脂組成物を冷延伸して白濁させたのち緊張下に昇温し続いて二軸延伸するものがある。

本発明のイオン交換膜は、従来公知の膜とは異なった構造、すなわち、樹脂マトリックスが膜面に二軸配向し膜厚方向に層状多孔構造を有し、そのマトリックス内にイオン交換体が膜厚方向に偏平な微粒子状あるいは線維状で存在し、しかもそれら偏平微粒子あるいは線維は互いに局所で連絡

された構造となっている。

第1-2図は、その一例を模式的に示したもので、第1図は膜表面の拡大図、第2図は膜面に直角方向の断面の拡大図である。図において、1、1'は樹脂マトリックス、2、2'は偏平微粒子状のイオン交換体、3、3'はイオン交換体2、2'同志を連絡する部分を示す。なお、図中における点線の部分は、膜表面、または断面のすぐ内側の様子を示したものである。

上記特長構造を有するため本発明のイオン交換膜は次の特長を有する。

- (1) マトリックス樹脂が膜面に二軸配向しているため膜面方向の機械強度が優れている。
- (2) マトリックス樹脂が層状構造を有しており、しかも膜面方向に比べて膜厚方向の強度が小さい(二軸配向による)ため、イオン交換体の膨潤、収縮による膨張、収縮は膜厚方向に集中する。そのために面方向の寸法安定性が極めて良好であり、その結果、乾燥、吸水の繰り返しによる膜特性の劣化がほとんどない。

(4) 製法(1)(2)などの樹脂ブレンド物の相分離を利用して成膜する方法によれば、非常に緻密な構造のもの、たとえば膜厚方向のイオン交換体またはマトリックス樹脂の平均厚さが0.1μ程度のもものが容易に得られ、膜面方向の機械強度が大きいことと合せることにより乾燥状態で2〜3ミクロン程度の厚さの膜の製造が可能である。

(4) 導電化により、電気抵抗、曲げ強度などが著しく改善される。

(5) 層状構造のため膜欠陥(ピンホールなど)が抑制される。

本発明に用いる樹脂マトリックス材料としては二軸延伸製膜が可能なものであれば原則的に使用可能であり、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1等のポリオレフィン類、ポリ塩化ビニル、ポリ弗化ビニル等のポリビニル類、ポリ塩化ビニリデン、ポリ弗化ビニリデン等のポリビニリデン類、ポリエチレンテレフタレート、ポリブタジエンテレフタレート等のポリエステル類、ナイロ

ン6、ナイロン12等のポリアミド類、ポリカーボネート、ポリスルホン、および上記各種樹脂のブレンド物、共重合物などがある。また、イオン交換体としては、原則的には公知のイオン交換樹脂がすべて使用でき、例えば、スルホン基、カルボキシ基、エスホン基、第4級ピリジニウム塩基、第4級アンモニウム塩基、第1級アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基などのうちの少なくとも一種を含む樹脂がある。

また本発明で二軸配向とは、二軸延伸またはインフレーション延伸法のような多軸延伸により得られる配向を指すもので、その配向度は大きい方が望ましい。面延伸倍率にして少なくとも2倍以上、好ましくは5〜100倍が適当である。樹脂マトリックスとイオン交換体との重量比は、製法により多少異なるが、一般に1:3〜20:1の範囲が適当である。乾燥状態で膜の厚さは、1〜200μ、イオン交換体または樹脂マトリックスの孔の面方向の最大直径は約1〜100μ、膜厚方向の平均長さは約0.01〜10μの範囲のものが適当で

ある。

次に本発明の実施例について説明する。

#### 実施例 1

高密度ポリエチレン100重量部とポリスチレン50部を溶解ブレンドシートに押出成型したのち2×2倍に二軸延伸して得られたフィルムをジビエルベンゼンを用いてスチレン部分を架橋したのち濃硫酸中でスルホン化して得られた膜は乾燥状態で厚さ約10μでポリエチレンの多層多孔マトリックスの中にスルホン化ポリスチレンが充填された構造をしており、膜厚方向のマトリックス層の数は約20であった。この膜の吸水時の寸法増加率は、膜面方向は1%以下、厚さ方向は約50%、0.5N食塩水中の実効抵抗は1.5Ω-cm(25℃)、Cl<sup>-</sup>の輸率は0.90であった。なお室温空气中乾燥-吸水サイクルを5回繰り返すによる特性値の劣化はみとめられなかった。またこの膜の破断強度は9.5kg/cm<sup>2</sup>であった。

#### 実施例 2

市販スチレンスルホン酸系イオン交換樹脂を微

体状態で冷却し機械的に300メッシュ通過程度に微粉砕して得た樹脂粉末20重量部をポリプロピレン90重量部、ポリブテン-1、10重量部と共に押出機にて約200℃にてブレンドシートに成型ののち、室温にて1.1倍に一軸延伸して白濁を生じさせ、続いて緊張下に140℃に昇温しその温度で4×4倍に二軸延伸を行なった。得られたフィルムは厚さ30μで乾燥状態では白色の透明度の悪いものであるが、角とり水中に浸漬することにより半透明化する。この膜の吸水時の寸法増加率は膜面方向に2%以下、厚さ方向は約30%、実効抵抗は1.7Ω-cm、Cl<sup>-</sup>の輸率は0.87であった。また破断強度は11.0kg/cm<sup>2</sup>であり、可とう性に優れていた。乾燥時には白色にもどるが乾燥による特性劣化は認められなかった。

以上から明らかのように、本発明のイオン交換膜は、破断強度、可とう性に優れ乾燥による特性劣化のない、薄膜化可能なものであるため、工業性大なるものである。

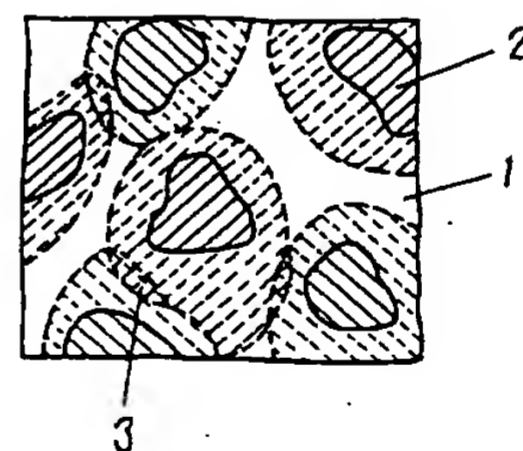
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明によるイオン交換膜の表面拡大図、第2図は同断面拡大図である。

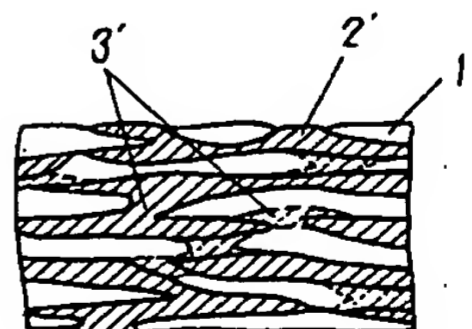
1, 1'...樹脂マトリックス、2, 2'...イオン交換性物質。

代理人の氏名 弁護士 中 尾 敏 男 ほか1名

第 1 図



第 2 図



6 前記以外の発明者および代理人

(1) 発明者

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地  
松下電器産業株式会社内

氏 名 花 野 重 孝

住 所 同 所

氏 名 花 野 重 孝

(2) 代理人

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地

松下電器産業株式会社内

氏 名 (6152) 弁理士 栗 野 重 孝